

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 5.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

6. Mai.

PAUL JULIUS †

Am 9. Januar 1931 schloß Paul Julius für immer die Augen. Mit ihm ist einer der führenden Erfinder auf dem Gebiet der künstlichen organischen Farbstoffe dahingegangen.

Paul Julius wurde am 14. Oktober 1862 in Liesing bei Wien als Sohn des Chemikers Hermann Julius und seiner Gattin geb. Waldörtl geboren. Er studierte an der Wiener Technischen Hochschule bei Benedikt und arbeitete dann als Assistent bei Weselsky und Skraup. Schon als junger Chemiker bewies er seine Experimentierkunst und seine gute Beobachtungsgabe: Er erfindet einen praktischen Exsiccatoren-Aufsatz¹⁾, er stellt fest, daß jedes Halogen das andere aus der Silberverbindung verdrängen kann²⁾, wenn es im Überschuß vorhanden ist. Weiterhin beschäftigte er sich mit der Farbstoff-Chemie, die damals in mächtigem Aufblühen war und einen begabten und phantasievollen Menschen, wie es Julius war, aufs lebhafteste fesseln mußte. Mit Benedikt arbeitete er über ein neues Resorcinblau³⁾ und fand selbständig eine neue empfindliche Reaktion auf Benzidin⁴⁾ (blauer Niederschlag mit Chromsäure). Um sich in der Farbstoff-Chemie zu vervollkommen, trat Julius in das Nietzkische Laboratorium in Basel ein und promovierte dort mit einer Arbeit über das β -Dinaphthol und α, α -Dinaphthyl, sowie über die Zusammensetzung des Magdalarots⁵⁾, das als Safranin der Naphthalinreihe erkannt wurde. In dieser Zeit ist er auch mit Nölting zusammengelommen. Es ist klar, daß der Umgang mit zwei Persönlichkeiten, wie es Nietzki und Nölting waren, von nachhaltigem Eindruck auf den jungen Doktor der Chemie sein mußte. Beiden Forschern hat er stets Freundschaft und Verehrung bewahrt. In den nächsten Jahren finden wir Julius als Assistent bei Jacobsen in der Redaktion der Zeitschrift „Die chemische Industrie“ in Berlin. Bei seiner Vorliebe für Farbstoffe und seiner inten-

¹⁾ P. Julius. Ein neuer Exsiccatoren-Aufsatz, Ztschr. analyt. Chem. **22**, 525 [1883]. Techn. Hochschule, Wien.

²⁾ P. Julius, Über das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Brom und Jod, Ztschr. analyt. Chem. **22**, 523 [1883]. Techn. Hochschule, Wien.

³⁾ K. Hazura u. P. Julius, Über Resorcin-äther, Monatsh. Chem. **5**, 188 [1884]. R. Benedikt u. P. Julius, Über Diresorcin und Diresorcin-phthalein, Monatsh. Chem. **5**, 177 [1884]. Über ein neues Resorcinblau, Monatsh. Chem. **5**, 534 [1884]. Techn. Hochschule, Wien.

⁴⁾ P. Julius, Über eine neue Reaktion des Benzidins, Monatsh. Chem. **5**, 193 [1884].

⁵⁾ P. Julius, Über die Zusammensetzung des Magdalarots, B. **19**, 1365 [1886].



J. L. Jones

siven Beschäftigung mit diesem Gebiete empfand er das dringende Bedürfnis nach Ordnung des vorhandenen Materials und schrieb ein Buch, betitelt:

„Die künstlichen organischen Farbstoffe“ (Berlin 1887). Gleich darauf gab er zusammen mit Gustav Schultz die tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe (Berlin 1888) heraus, ein Standardwerk, bei dem die Vollständigkeit und die mustergültige Anordnung des Stoffes allgemeinen Beifall fanden. Das Werk ist in mehreren Auflagen weiter erschienen, deren letzte von Gustav Schultz allein herausgegeben wurden. Sowohl in diesen Auflagen, wie in der angelsächsischen Kopie „Colour Index“ ist die Anordnung des Stoffes, wie sie in der 1. Auflage erschien, beibehalten. Das Werk ist ähnlich wie der „Beilstein“ zu einem unentbehrlichen Handbuch der Literatur geworden und wird seinen Platz dauernd behaupten.

Mitte 1888 trat Julius in die Badische Anilin- und Sodafabrik ein. Es ist verständlich, daß den jungen Chemiker gerade dieses Werk anziehen mußte, in dem die Farbstoff-Chemie kurz vorher durch Caro eine unvergleichliche Blütezeit erlebt hatte. Andererseits war der Fabrik selbst und dem damaligen Leiter ihres Hauptlaboratoriums, Bernthsen, der Eintritt des schon bekannten und vielversprechenden jungen Chemikers willkommen. Julius hat den Hauptteil seiner Lebensarbeit im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik geleistet; erst unter Bernthsens Leitung als Mitglied, allmählich als Abteilungschef und später als Leiter des ganzen Laboratoriums. Im Jahre 1906 wurde er Prokurist und 1915 in den Vorstand der Badischen Anilin- und Sodafabrik berufen. Am 30. Juni 1926 schied er aus Gesundheits-Rücksichten aus der Firma aus.

Die Chemie der Azoverbindungen hat Julius am meisten interessiert, da sie durch ihre Mannigfaltigkeit und Variations-Möglichkeit dem phantasievollen Experimentator die weiteste Möglichkeit zur Betätigung gab. Er hat aber nicht nur die Probleme des Tages bearbeitet, wie sie etwa durch das Suchen nach fehlenden Nuancen, nach echteren Farbstoffen, nach Übertreffen von Konkurrenz-Produkten gegeben waren, sondern er hat auch in schöpferischer Weise dem systematischen Arbeiten neue Gebiete erschlossen. So war Julius der erste, der die Notwendigkeit einer systematischen Durchsichtung der Azoverbindungen auf ihre Eignung als Lackfarbstoffe erkannte. Mit der Entdeckung des Litholrots R ist Julius der Begründer der heutigen Industrie der Azolackfarben geworden. Wenn Julius sich nur wenig an der Bearbeitung des Anthrachinon- und Küpenfarben-Gebietes beteiligt hat, so lag das, außer an seiner speziellen Vorliebe für die Azochemie, auch an einer gewissen organisatorischen Teilung der Arbeit in der Fabrik: Arbeiten über Alizarin und seine Verwandten waren gewohnheitsmäßig einer anderen Abteilung, der Alizarin-Abteilung, vorbehalten, die damals unter Bohns geistiger Führung stand.

Julius ging seinen Ideen keineswegs nur im Laboratorium nach. Mancher Einfall mag ihm auf Spaziergängen oder abends in seiner behaglichen Wohnung gekommen sein. Der Entschluß, die noch nicht bekannte 2.5.7-Aminonaphthol-sulfonsäure (I-Säure) darzustellen, reifte in ihm während eines Urlaubs, als er sich einmal fern von der Tagesarbeit überlegte, welche Isomeren der Amino-naphthol-sulfonsäuren noch nicht aufgefunden waren.

Bei aller Phantasie hatte Julius eine durchaus systematische Arbeitsmethode. Wenn durch ein neues Zwischenprodukt sich ein Gebiet erschloß, oder wenn durch einen neuen Verwendungszweck sich ein neues Thema dar-

bot, so wurden alle Mitarbeiter an das betreffende Problem gesetzt. So konnte er mit einer verhältnismäßig geringen Zahl von Mitarbeitern Erstaunliches leisten. Freilich war für solches Arbeiten ein geschlossenes und einheitliches Zusammenarbeiten notwendig. So mancher klagte über die Tyrannei des Chefs. So manches heftige Wort fiel durch Julius, immer aber machte er begangene Ungerechtigkeiten wieder gut. Aus allem Handeln und Tun leuchtete seine Herzengüte hervor, die ihm die Verehrung seiner Mitarbeiter sicherte.

Der Erfolg hat seiner Methode der Laboratoriums-Führung recht gegeben: Die Zahl seiner technisch wertvollen Arbeiten ist so groß, daß wir sie in einem besonderen Anhang behandeln wollen, und aus seiner Schule sind eine Reihe namhafter Erfinder hervorgegangen, die ihm ihre Ausbildung danken. Wie wenige verstand es Julius, in jungen Fachgenossen das Interesse an chemischen Arbeiten zu wecken und zu erhalten. Meisterhaft wußte er dem Anfänger den Weg zur Lösung der gestellten Aufgabe zu zeigen und etwa einen unerwarteten Reaktionsverlauf mit wenigen Reagensglas-Versuchen aufzuklären. Sein Instrument war das Reagensglas, das er mit der künstlerischen Virtuosität des Organikers alter Schule beherrschte.

Julius war ein Mensch von ungemein vielseitigen Interessen und einem sicheren Instinkt für wirklich Schönes. Er konnte die gleiche Freude haben an einem schönen Gedicht, wie an einem schönen Werke der bildenden Kunst. Er freute sich an der Schönheit seiner Münzen und studierte im Anschluß an seine ausgedehnte Münzen-Sammlung Kulturgeschichte und Kunstgewerbe. Und nicht vergessen dürfen wir seinen Sinn für fröhlichen Lebensgenuß.

Die Zeiten während des Krieges und vor allen Dingen nach dem Kriege waren schwer für Julius. Arbeiter-Unruhen waren in Ludwigshafen besonders unangenehm, weil deutsche Sicherheitsbehörden kaum vorhanden waren. So konnte es vorkommen, daß Julius bei einem Krawall in der Fabrik, bei dem er mutig den erregten Leuten entgegentrat, sogar tätlich angegriffen wurde.

Es folgten die schwere Zeit der Besetzung der Fabrik durch die Franzosen und dann die langen und schwierigen Verhandlungen mit den anderen Firmen der deutschen Farben-Industrie, die zur Fusion führten. Den Aufgaben, die mit der Fusion an die Leiter der Werke herantraten, fühlte sich Julius, dessen Gesundheitszustand nachgelassen hatte, nicht mehr gewachsen; er zog sich in sein schönes Heidelberger Heim zurück. Dort lebte er die letzten Jahre seinen vielseitigen Neigungen und Interessen, betreut von seiner Pflegerin, Schwester Monika Rottenburger, von Freunden und Verehrern oft aufgesucht, bis ihn am 9. Januar 1931 ein sanfter Tod abrief.

Überblick über die wichtigsten Arbeiten von Julius im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Azofarbstoffe.

Indoinblau. Schon in den ersten Jahren gelang Julius die Entdeckung eines Farbstoffes, der große praktische Bedeutung erlangte, des Indoinblaus. Er konnte zeigen, daß die durch Kupplung diazotierter Safranine mit Naphtholen erhältlichen Farbstoffe, die bis dahin nur als unlösliche und daher zum Färben unbrauchbare Niederschläge bekannt waren, in Säuren genügend löslich sind und sowohl tannierte wie ungebeizte Pflanzenfaser färben. Das

Indoinblau hat, bis es weitgehend durch den synthetischen Indigo verdrängt wurde, große Verwendung gefunden⁶⁾.

Substantive Farbstoffe: Die Aufgabe des Farben-Chemikers war es, nicht nur durch Variation bekannter Komponenten zu neuen Farbstoffen zu gelangen, sondern nach neuen Komponenten zu suchen; denn bei jedem neuen Zwischenprodukt waren unzählige neue Möglichkeiten der Kombination mit den bereits vorhandenen gegeben. Als neue Zwischenprodukte führte Julius das Nitro-*m*-phenylendiamin, das Nitro-toluyldiamin und seine Sulfonsäuren ein; sie dienten allein oder in Verbindung mit einer zweiten Komponente zur Darstellung der als Pyramin-Orange bekannten, wertvollen substantiven Farbstoffe. Hierher gehören die meist mit Bernthsen gemeinsam aufgefundenen Kombinationen der Benzidin-disulfonsäure mit 2 Mol. Nitro-*m*-phenylendiamin⁷⁾ bzw. Nitro-*m*-toluyldiamin⁸⁾, ferner die Kombinationen von Benzidin mit den entsprechenden sulfierten Komponenten, sowie zahlreiche ähnliche Farbstoffe. Die Aufindung dieser Farbstoffe war für die Bad. Anilin- und Sodafabrik besonders wichtig, da andere Firmen ihr in der Erzeugung der substantiven Farbstoffe vorangegangen waren und es galt, diesen Vorsprung so rasch wie möglich einzulohnen.

I-Säure. Von weittragender Bedeutung war die Julius und Bernthsen gemeinsam zu verdankende Entdeckung der — nach Julius I-Säure genannten — 2.5.7-Amino-naphthol-sulfonsäure⁹⁾. Diese Erfindung bedeutete nicht nur für die Bad. Anilin- und Sodafabrik einen großen Erfolg, indem sie ihr erlaubte, mit den aus ihr hergestellten Oxamin-Farben im Gebiet der substantiven Farbstoffe festeren Fuß zu fassen, sie hatte auch auf die ganze weitere Entwicklung dieses Zweiges der Farbstoff-Industrie einen außerordentlichen Einfluß; denn sowohl die I-Säure selbst, wie insbesondere gewisse ihrer Derivate besitzen die merkwürdige Eigenschaft, den mit ihrer Hilfe aufgebauten Azofarbstoffen eine ausgezeichnete Affinität zur pflanzlichen Faser zu verleihen. Diese Eigenschaft schien bis dahin dem Benzidin und sonstigen *p*-Diaminen vorbehalten zu sein. Heute gehören die von der I-Säure sich ableitenden Farbstoffe zu den wichtigsten Typen der substantiven Baumwollfarbstoffe. Mit vollem Recht sagt daher Fierz in seinem Buche über künstliche organische Farbstoffe, daß die Einführung der I-Säure einen Markstein in der Entwicklung der echten Farbstoffe bedeutet. Auch an der Entdeckung der 1.5.7-Amino-naphthol-sulfonsäure¹⁰⁾ (M-Säure) ist Julius beteiligt.

Saure Wollfarben: Das Gebiet der sauren Wollfarbstoffe war schon vor Eintreten Julius' in die Industrie recht gut entwickelt. Daher vermerken wir nur wenig Arbeiten auf diesem Gebiet. Er stellte den Azofarbstoff aus Monoäthyl-*p*-phenylendiamin und 1.8-Dioxy-naphthalin-3.6-disulfonsäure (Chromotropsäure)¹¹⁾ her, der den Hauptbestandteil verschiedener, heute

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 61692 [1891], 85690 [1894]; Amer. Pat. 524251, 524252, 524253, 524254, Julius.

⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 80973 [1893]; Amer. Pat. 545333, Bernthsen u. Julius.

⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 83534 [1894]; Amer. Pat. 545333, Bernthsen u. Julius.

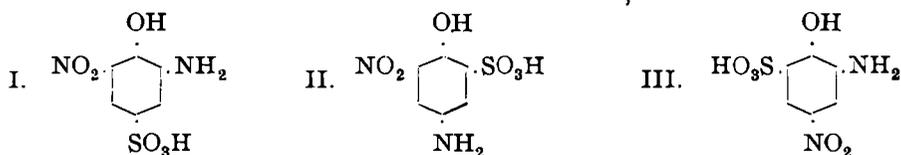
⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 75469, 93276 [1893]; Amer. Pat. 521095/6, Bernthsen u. Julius.

¹⁰⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 82572 [1893]; Amer. Pat. 558344, Bernthsen u. Julius.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 154336 [1903]; Amer. Pat. 754315, Julius u. Fussenegger.

noch im Handel befindlicher, blauer und schwarzer Wollfarbstoffe bildet. Die großen Schwierigkeiten, die die Empfindlichkeit und geringe Kupplungs-Energie der Diazoverbindungen monoalkylierter *p*-Phenylendiamine einer glatten Farbstoffbildung entgegengesetzte, wurden von Julius und Fussenegger in der Weise überwunden, daß sie auf 1 Mol. der Base 2 Mol. salpetrige Säure zur Einwirkung brachten. Dadurch wird einerseits die primäre Aminogruppe diazotiert und andererseits gleichzeitig die sekundäre Aminogruppe nitrosiert. Die nitrosierte Diazoverbindung koppelt nun leicht und glatt mit Chromotropsäure. Aus dem fertigen Farbstoff läßt sich alsdann die Nitrosogruppe durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht wieder entfernen. Diese Abspaltung kann sogar im sauren Färbebad selbst erfolgen.

Chromierfarbstoffe: Gegen Ende der 90er Jahre trat eine andere Gruppe von Farbstoffen für Wolle in den Vordergrund des Interesses. Nachdem schon seit längerer Zeit einzelne saure Wollfarbstoffe bekannt gewesen waren, die durch Nachbehandlung mit Chromsalzen oder Chromaten auf der Faser eine wesentliche Vertiefung der Nüance und Besserung der Echtheits-Eigenschaften erfuhren, erkannte man, daß allgemein alle von *o*-Amino-phenolen sich ableitenden Azofarbstoffe für diese Nachbehandlungsweise geeignet sind und dabei oft Färbungen von hervorragender Echtheit liefern. Als bald setzte unter den Farbenfabriken ein intensiver Wettbewerb ein, an dem sich besonders auch Julius beteiligte. Seine Erfindungen auf diesem Gebiete waren nach verschiedenen Richtungen von Wert. Er führte zunächst die als Nitrosäure I, II und III bekannten isomeren Nitro-amino-phenol-



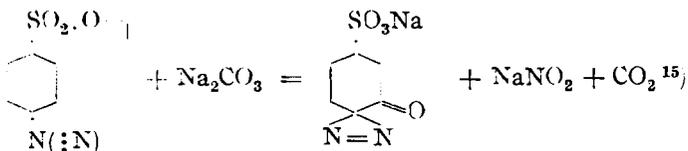
sulfonsäuren, von denen die beiden letzteren von ihm entdeckt wurden, dann auch die entsprechenden Chlor-amino-phenol-sulfonsäuren in diesen Zweig der Azofarben-Fabrikation ein. Die Nitrogruppe bewirkt nicht nur eine starke Vertiefung der Nüance, sie erhöht auch ganz wesentlich die Echtheits-Eigenschaften der Farbstoffe. Da man vor allem schwarze Farbstoffe, die für die Wollechtfärberei die größte Bedeutung haben, zu erhalten bestrebt war, wandte man sich zunächst der Gruppe der sekundären Disazofarbstoffe zu, unter denen man nach den Erfahrungen auf anderen Gebieten solche Produkte am ehesten erwarten durfte; z. B.

Amino-phenol-Derivat → α -Naphthylamin oder 1-Naphthylamin-6/7-sulfonsäure → Naphthol- oder Naphthylamin-Derivat¹²⁾.

¹²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 121427 [1898]; Amer. Pat. 644233, 644234, 644237, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 123610 [1898]; Amer. Pat. 644235, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 123611 [1898]; Amer. Pat. 644236, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 120980 [1898]; Amer. Pat. 644240, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 122894 [1898]; Amer. Pat. 644240, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 124790 [1898]; Amer. Pat. 644239, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 131288 [1898]; Amer. Pat. 644238, Julius; Dtsch. Reichs-Pat. 144475 [1901]; Amer. Pat. 716242, Julius.

Daß auch die von der unsubstituierten *o*-Amino-phenol-*p*-sulfonsäure abgeleiteten Farbstoffe dieser Reihe, die an sich schon bekannt waren, durch Nachchromieren auf der Faser wertvolle Färbungen liefern, wurde von Julius und Laiblin erkannt¹³⁾. Bald wurde auch die Verwendbarkeit der Nitrosäuren und der analogen Chlor-amino-phenol-sulfonsäuren zur Herstellung von chromierbaren Monoazofarbstoffen entdeckt. Von diesen haben namentlich die tiefbraune, sehr echte Färbungen liefernden Kombinationen der Nitrosäure I und III mit *m*-Phenylendiamin, erstere als Palatinchrombraun WN, praktische Bedeutung erlangt, die gleichzeitig auch von den Höchster Farbwerken aufgefunden und in Deutschland 3 Tage vor der Bad. Anilin- u. Sodafabrik zu Patent angemeldet wurden¹⁴⁾.

Als bald wurden auf dem Gebiet der schwarzen Wollfarbstoffe weitere neue und wertvolle Kombinationen gefunden, deren Entdeckung zum Teil ebenfalls Julius zu verdanken ist. Es gelang Julius, einen neuen Weg zur Herstellung von *o*-Oxy-diazoverbindungen aufzufinden, wodurch die Farbstoffe dieser Reihe besonders leicht technisch zugänglich wurden. Bekanntlich werden die an und für sich im aromatischen Kern recht feststehenden Halogenatome durch *o*- und *p*-ständige negative Substituenten so aufgelockert, daß sie leicht gegen OH- und NH₂-Gruppen ausgetauscht werden können. Julius beobachtete nun, daß die Diazogruppe den gleichen oder einen noch stärkeren auflockernden Effekt ausübt, so daß in *o*-Stellung zur Diazogruppe stehende Halogenatome oder Nitro- und Sulfogruppen schon in der Kälte gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, sobald die Mineralsäure Diazolösung neutralisiert ist. Diese Austausch-Reaktion ist in einem vereinzelt Fall schon früher von E. Bamberger beobachtet, jedoch nur an einer nicht allgemein zugänglichen Stelle veröffentlicht worden¹⁵⁾. Julius hatte von dieser Publikation keine Kenntnis. So kann man aus diazotierter *o*-Nitranilin-*p*-sulfonsäure leicht die *o*-Diazo-phenol-sulfonsäure gemäß der Gleichung:



erhalten. Wird der Substituent von zwei Diazogruppen eingerahmt, wie z. B. in der Tetrazoverbindung der 2,6-Diamino-chlor-benzol-4-sulfonsäure, so verläuft der Austausch noch glatter. Die auf diese Weise leicht zugängliche Tetrazophenol-sulfonsäure ließ sich mit verschiedenen Komponenten zu wertvollen Farbstoffen kombinieren¹⁷⁾.

Von größter praktischer Bedeutung war die Übertragung dieser Reaktion auf die Naphthalin-Reihe. Hier waren es besonders die Farbstoffe, die durch Diazotieren von 1-Naphthylamin-2,4-disulfonsäure und Kuppeln mit verschiedenen Komponenten entstanden, welche praktische Bedeutung er-

¹³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 117747 [1898]; Amer. Pat. 634824, Julius u. Laiblin.

¹⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 127419 vom 29. 11. 1898, Höchst; Pat.-Anmeld. B 23834 vom 1. 12. 1898, Bad. Anilin- u. Sodafabrik; Amer. Pat. 628814, Julius.

¹⁵⁾ vergl. hierzu B. 39, 4248 [1906].

¹⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 138268 [1901]; Amer. Pat. 692675, Julius u. Tkatsch.

¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 150373 [1901]; Amer. Pat. 677227/31, Julius.

langten (Palatinchromschwarz 6BN¹⁸). Nach der Diazotierung der Säure wird die Sulfogruppe in 2-Stellung durch Hydroxyl ersetzt, so daß chromierfähige Farbstoffe entstehen.

Pigment- und Lackfarbstoffe: Auf diesem Gebiete gilt Julius unbestritten als Schöpfer und Bahnbrecher. Die meisten, bisher bekannten Azofarbstoffe waren für Textilizwecke geschaffen und zur Verwendung als Pigmente für Druck- und Anstrichfarben wenig geeignet. Julius stellte sich als erster die Aufgabe, nach neuen Farbstoffen zu suchen, die ohne Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit für Färbereizwecke nur diejenigen Eigenschaften besitzen sollten, die von Körperfarben verlangt werden. Gleich seine erste Erfindung auf diesem Gebiete, das Litholrot R, hatte einen gewaltigen Erfolg. Dieser Farbstoff wird durch Kupplung der diazotierten 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure mit β -Naphthol erhalten¹⁹). Seine Calcium- und Bariumsalze entsprechen hinsichtlich Licht-Echtheit, Öl- und Wasser-Unlöslichkeit, sowie Schönheit der Nuance allen Anforderungen, die man an einen Körperfarbstoff stellen muß. Der Farbstoff fand gleich bei seinem Erscheinen auf dem Markte eine glänzende Aufnahme und wird heute noch in großen Mengen verbraucht. Die Juliussche Entdeckung führte zum Ausbau dieser Gruppe und damit zu einer Reihe ähnlich gebauter Farbstoffe. Auch in den anderen Firmen der Farben-Industrie setzte eine lebhaft und erfolgreiche Arbeit ein. Um gelbstichigere Farbstoffe zu erhalten, studierte Julius auch die Azoverbindungen der Benzol-Reihe und fand, daß besonders halogenierte Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen mit β -Naphthol wertvolle Lackfarbstoffe zu liefern vermögen. Die ersten Repräsentanten dieser Gruppe waren die β -Naphthol-Kombinationen der beiden isomeren Sulfonsäuren des *p*-Chlor-anilins²⁰). Bald folgten die β -Naphthol-Farbstoffe aus 2-Chlor-4-amino-toluol-5-sulfonsäure²¹) (Litholrot GG und das ähnlich gebaute Litholrot 3 G). Farbstoffe von reiner, grünstichig gelber Nuance erhielt Julius, indem er den Rest der 3-Chlor- oder 3-Brom-2-toluidin-5-sulfonsäure 2-mal in das Molekül von Pyrazolon-Farbstoffen einführte und z. B. ihr Hydrazin-Derivat mit Dioxy-weinsäure in den entsprechenden Tartrazin-Farbstoff überführte. Ein Teil dieser Farbstoffe ist auch für die Wollfärberei gut geeignet. Weiterhin fand Julius, daß man auch unsulfurierte, chlorierte und nitrierte Diazoverbindungen mit Naphthol-sulfonsäuren, besonders R-Salz, zu wertvollen Farbstoffen vereinigen kann. Farbstoffe dieser Gruppe sind unter dem Namen Astazinrot im Handel²²).

Beim weiteren Ausbau der Körperfarben fanden sich auch Produkte, die ohne Überführung in Salze als Pigmente brauchbar waren. Hierher gehören die β -Naphthol-Kombinationen von 4-Chlor-5-methyl-2-nitranilin²³), sowie von 2,6-Dinitranilin u. a. m. Die Farbstoffe weisen eine ganz ungewöhnliche Licht-Echtheit auf und sind so schwer löslich, daß sie auch in Wasser- und Öl-Echtheit hohen Ansprüchen genügen. Genannt sei hier auch

¹⁸) Dtsch. Reichs-Pat. 156440 [1903]; Dtsch. Reichs-Pat. 160536 [1904]; Amer. Pat. 770177, Julius, Reindel u. Günther.

¹⁹) Dtsch. Reichs-Pat. 112833 [1899]; Amer. Pat. 650757, Julius.

²⁰) Dtsch. Reichs-Pat. 135842 [1901]; Amer. Pat. 752562, Julius.

²¹) Dtsch. Reichs-Pat. 175378 [1904]; Amer. Pat. 759716, Julius u. Haeckel.

²²) Dtsch. Reichs-Pat. 162636 [1904]; Amer. Pat. 789096, Julius u. Fussenegger.

²³) Dtsch. Reichs-Pat. 223016 u. 226772 [1908]; Amer. Pat. 921546, Julius, Fussenegger u. Blangey.

das Kondensationsprodukt aus *p*-Chlor-*o*-nitranilin und Formaldehyd, das zwar kein Azofarbstoff ist, aber physikalisch den gelben Azofarbstoff-Pigmenten nahesteht. Es ist das Lithol-Echtgelb GG, das wegen seiner schönen gelben Nuance und guten Echtheit viel Verwendung findet²⁴⁾.

Aus den letzten Jahren der Forscher-Tätigkeit von Julius stammen die von Julius und seinen Mitarbeitern aufgefundenen Anthosin-Farben. Es sind Kombinationen der Benzoyl-1.8-amino-naphthol-4.6-disulfonsäure (Benzoyl-K-Säure) mit den Diazoverbindungen von *m*-Toluidin²⁵⁾ und anderen Basen. Diese Farbstoffe zeichnen sich namentlich bei der Verwendung im lithographischen Druck durch eine ganz ungewöhnliche Schönheit und Klarheit der Nuance aus, wie sie sonst nur mit Eosin-Farben, und zwar in geringerer Echtheit, erreicht werden kann.

Schwefelfarbstoffe.

Nächst den Azofarbstoffen ist es das Gebiet der Schwefelfarbstoffe, auf dem sich Julius am häufigsten betätigt hat. Eine erste Reihe diesbezüglicher Arbeiten stammt aus den Jahren 1899—1901. Es war damals schon bekannt, Oxy-diphenylamin-Derivate durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium in wertvolle Schwefelfarbstoffe überzuführen. Julius baute auf dieser Erkenntnis weiter und schuf eine ganze Reihe neuer, meist schwarzer Farbstoffe, von denen einige als Kryogenschwarz in den Handel kamen.

Wir verdanken auch Julius auf dem Gebiet der Schwefelfarbstoffe nicht nur neue, technisch wichtige Produkte, sondern auch eine prinzipiell neue und originelle Methode zur Herstellung solcher Farbstoffe. Bis dahin hatte man Schwefelfarbstoffe ausschließlich durch nachträgliche Schwefelung der verschiedensten Stoffe dargestellt. Gemeinsam mit Bernthsen gingen Julius und seine Mitarbeiter von einfachen Benzol-Abkömmlingen aus, die den zur Schwefelfarbstoff-Bildung nötigen Schwefel schon in ihrem Molekül enthalten, und zwar nahmen sie einerseits die als Zwischenprodukte der Methylenblau-Fabrikation bekannten Thio-sulfonsäuren der unsymmetrisch alkylierten *p*-Diamine der Benzol-Reihe, z. B. die Dimethyl-*p*-phenylendiamin-thiosulfonsäure, oder die entsprechenden Mercaptane, Disulfide usw. und andererseits durch schwefelhaltige Gruppen wie —SH, —S.SO₃H, —SCN, —S.CO₂H, u. dgl. substituierte Chinon- bzw. Hydrochinon-Derivate, die sie durch Einwirkung entsprechender schwefelhaltiger Reagenzien, wie Alkalisulfide, Thiosulfate, Rhodanide, Xanthogenate u. dgl., auf Chinone der Benzol-Reihe oder auf deren Halogen-Derivate darstellten. Diese geschwefelten Chinon- bzw. Hydrochinon-Derivate vereinigen sich mit den *p*-Diamin-thiosulfonsäuren unter milden Bedingungen zunächst zu — in manchen Fällen kristallisierbaren — Zwischenprodukten, die die schwefelhaltigen Gruppen der Ausgangsmaterialien z. T. noch unverändert enthalten²⁶⁾. Diese Kondensation erfolgt nach stöchiometrischen Verhältnissen schon in der Kälte. Die entstehenden Zwischenprodukte gehen durch Verseifung in die ebenfalls blauen Schwefelfarbstoffe über. Auf diese Weise hat man es in der Hand, zielbewußt Schwefelfarbstoffe mit bestimmter Zahl und Stellung der Schwefelatome herzustellen, was bei

²⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 220630 [1909]; Amer. Pat. 955030, Julius u. Fussenegger.

²⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 272863 [1912]; Amer. Pat. 1073902, Julius u. Immerheiser.

²⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 170225 [1905].

dem üblichen Verfahren der nachträglichen Schwefelung nicht möglich ist. Damit ist ein wertvoller Weg auch zu wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe gegeben. Die Hoffnung, auf diesem Wege krystallinische, eine einwandfreie Konstitutions-Ermittlung erlaubende Schwefelfarbstoffe zu erhalten, hat sich indessen bisher nicht erfüllt. Einige Vertreter dieser Klasse finden wegen ihrer stark grünstichig blauen Nuance und guten Echtheits-Eigenschaften praktische Verwendung.

Andere Farbstoffklassen.

Auch in anderen Gruppen der Teerfarbstoffe hat sich Julius betätigt. Wir finden Arbeiten und Patente von ihm auf dem Gebiet der Oxazin- und Acridin-Farbstoffe, wie auch der Triphenyl-methane. Im Indigo-Gebiet machten Julius und Mitarbeiter die Beobachtung, daß 4.5.4'.5'-Tetrachlor-indigo²⁷⁾ ausgesprochen grünblau gefärbt ist und somit eine Nuance besitzt, die man mit Indigo-Derivaten bisher nicht herstellen konnte.

Auch auf dem Gebiet der Anthrachinon-Küpenfarben ist im Laboratorium von Julius gearbeitet worden. Seine reiche Erfahrung und seine Phantasie haben auch hier anregend und befruchtend gewirkt und zu mancher Entdeckung beigetragen.

Bedenkt man, wie gering die Ausbeute an praktisch brauchbaren Farbstoffen unter den im Laboratorium synthetisch dargestellten Verbindungen ist, wie oft und wie lang man zielen muß, bis man mit einem Produkt einmal ins Schwarze trifft, so kann man ermessen, welch gewaltige Arbeit notwendig war, um die vielseitigen technischen Erfolge von Julius und seinen Mitarbeitern zu erreichen.

Ludwigshafen a. Rh., im Februar 1931.

Karl H. Meyer und Louis Blangey.

²⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 234961 [1909]; Amer. Pat. 955410, 967683. Julius, Villiger u. Nawjasky.
